DIE

ELEKTROLYTISCHE REDUKTION

VON

KAMPFERSÄUREIMID UND KAMPFERSÄUREALKYLIMID

IN SCHWEFELSAURER LÖSUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 28. JANUAR 1903

VON

KARL EKSTEIN

AUS PILSEN.

WÜRZBURG.

DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1903.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549820_0098

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1900, Winter-Semester 1900/01 und Sommer-Semester 1901 im chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Julius Tafel

für die Anregung und freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Nachdem in früheren Jahren Kolbe und Kekule auf theoretischem Gebiete, Kendall, Goppelsröder, Drechsler u. a. auf dem Boden der Praxis den elektrischen Strom in den Dienst der Chemie zu stellen versucht haben, und mit Hilfe desselben Synthesen und Umbildungen vorzugsweise organischer Natur bewerkstelligten, haben nach längerer Ruhepause erst im letzten Dezenium jene beachtenswerten Beispiele wieder Nachahmung gefunden und sind besonders von Elbs, Häussermann, Gattermann, Koppert u. a., in den letzten Jahren von Tafel, Ahrens, Löb u. a. interessante und lehrreiche Arbeiten geliefert worden. Die ersteren befassten sich allerdings fast ausschliesslich mit der Reduktion aromatischer Nitrokörper. Höchst bemerkenswert tritt bei diesen Versuchen die Erscheinung in den Vordergrund, dass an sich geringfügige Änderungen in den Versuchsbedingungen zu sehr verschiedenen Resultaten führen.

Während Häussermann[1]) bei der Reduktion von Nitrobenzol, mit Platinelektroden, anstatt des erhofften Anilins Azokörper und Benzidin erhielt, gelangten Gattermann[2]) und Koppert zu Amidophenol und Elbs[3]) bei Anwendung von Zinkelektroden im sauren Bade zu Anilin, ein Beweis dafür, dass der elektrolytische Wasserstoff verschiedene Wirkung haben kann, je nach den näheren Bedingungen der Elektrolyse.

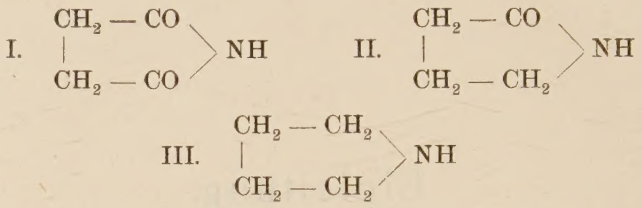
Die Methode der elektrolytischen Reduktion hat Herr Prof. Dr. Tafel in mehrfacher Richtung ausgearbeitet, besonders den Ver-

---

[1]) Chem. Ztg. 1893. 129. 209.
[2]) Ber. 26. 1844. 27. 1927. 28. 2349. 29. 3034. 3137.
[3]) Chem. Ztg. 1893. 209.

lauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung eingehend untersucht[1]).

Wie Tafel gemeinschaftlich mit Stern in einer dieser Arbeiten nachgewiesen hat[2]), lässt sich das Succinimid (I)

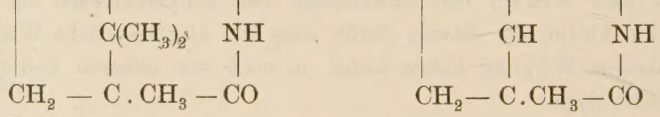


leicht elektrolytisch reduzieren, indem es zum grössten Teil in Pyrrolidon (II) übergeht, während eine vollständige Reduktion unter Bildung von Pyrrolidin (III) in kaum nennenswerter Weise erfolgt. Da die Reduktion des Succinimids auch bei grossen Mengen leicht durchgeführt werden kann und auch die Ausbeute an Reduktionsprodukten eine sehr zufriedenstellende ist, so ist damit das Pyrrolidon zu einem leicht zugänglichen Körper geworden.

Von vornherein war es nun wahrscheinlich, dass diese Reaktion allgemeiner Anwendung fähig ist und auf diese Weise eine grössere Zahl anderer Pyrrolidon- oder Piperidonderivate gewonnen werden können.

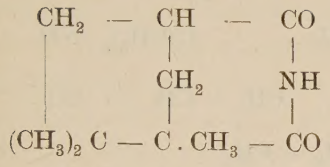
Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Tafel habe ich die Übertragung derselben auf das Kampfersäureimid unternommen.

Wenn man sämtliche neueren Kampferformeln, welche noch unter Diskussion sind, nämlich die von Bredt[3]), Tiemann[4]), Perkin jun.[5]) und Perkin-Bouveault[6]) berücksichtigt, so würde dem Kampfersäureimid folgende Konstitution zukommen:

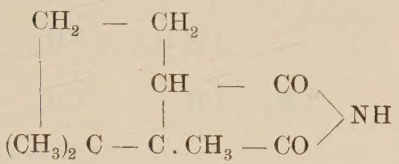


1) Ztschft. f. phys. Chemie XXXIV 2. 187. Ber. 32. 2209.
2) Ber. 33. 2224.
3) Ber. 26. 3049.
4) Ber. 28. 1066.
5) Jour. ch. S. 73. 819.
6) Ch. C. 1897. II. 855.

nach Perkin jun.



nach Perkin-Bouveault



Nach diesen Formeln erscheint das Kampfersäureimid entweder als substituiertes Succinimid oder als substituiertes Glutarimid. In beiden Fällen war durch die elektrolytische Reduktion derselbe Erfolg zu erwarten wie bei dem Succinimid, was durch den Versuch auch bestätigt wurde.

Auch hier wurde in dem grössten Teile der Substanz nur ein Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt und nur in einem kleinen Teile trat vollständige Eliminierung der beiden Sauerstoffatome nach folgenden Reaktionsgleichungen ein.

$$C_{10}H_{15}O_2N + 4H = C_{10}H_{17}ON + H_2O,$$
$$C_{10}H_{15}O_2N + 8H = C_{10}H_{19}N + 2H_2O.$$

Die bei der Reduktion erhaltenen Produkte weisen nicht nur die Charaktereigenschaften der Kampfergruppe auf, sondern zeigen auch den Pyrrolidonen und Pyrrolidinen analoge Eigenschaften, aus welchem Grunde ich sie mit „Camphidon“ und „Cámphidin“ bezeichne.

Wie aus den oben angeführten Kampfersäureimid-Formeln leicht ersichtlich ist, erscheinen die beiden Karbonylgruppen nicht gleichwertig, demzufolge müssen bei der Reduktion derselben zwei strukturisomere Camphidone auftreten.

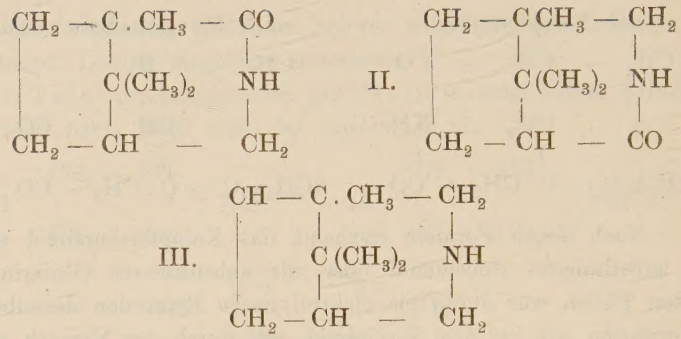
In der Tat erwies sich auch das sauerstoffhaltige Reduktionsprodukt nicht als einheitlich, lässt sich aber leicht mit Hilfe des pikrinsauren Salzes in zwei ähnliche Körper, α- und β-Camphidon, trennen.

Durch die Untersuchungen Ossian Aschans über die Inaktivität des Camphidons [1]) und seine „stereochemischen Untersuchungen in der Kampfergruppe“ [2]) ist es wahrscheinlich gemacht, dass die Bredtsche Kampferformel die richtige ist, aus diesem Grunde will ich sie auch zur Formulierung der erhaltenen Kampferderivate heranziehen. Nach derselben entsprechen die Camphidone I und II folgendem Schema:

---

1) Acta Soc. Scient. Fennicae Tomus. 1895.

2) Annalen 216. 2.



Diese beiden Camphidone haben bei weiterer Reduktion das Entstehen eines gleichen Camphidins III, eines Körpers von basischer Natur und vollkommen einheitlichem Charakter, zur Folge.

Um die allgemeinen Eigenschaften der Camphidone noch kurz zu erwähnen, sei die grosse Beständigkeit des Laktamringes besonders hervorgehoben. Eine Aufspaltung zur Amidosäure, wie sie das Pyrrolidon durch Kochen mit Barytlauge so leicht erfährt, ist hier durch Erhitzen mit Barytwasser, selbst bei Anwendung hoher Temperatur, fruchtlos geblieben. Gleich beständig zeigen sich die Camphidone gegenüber Reduktionsmitteln. Die Ladenburgsche Methode[1]), welche Pyrrolidone in Pyrrolidine überführt, blieb hier ebenso ohne Erfolg wie eine weitere elektrolytische Reduktion.

Es scheint daher, dass die Entstehung des Camphidins bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung von Kampfersäureimid nur dann erfolgt, wenn beide Karbonylgruppen gleichzeitig vom nascierenden Wasserstoff angegriffen werden oder aber, dass ein karbinolartiges Produkt als Zwischenphase auftritt, in welchem die zweite Karbonylgruppe der Reduktion zugänglich ist.

Um, zum Schlusse des allgemeinen Teiles, noch der optischen Aktivität der gewonnenen Produkte Erwähnung zu tun, will ich bemerken, dass sowohl die Camphidone als das Camphidin starke Drehung des polarisierten Lichtes zeigen und zwar besitzen die Camphidone merkwürdigerweise eine entgegengesetzte, aber ungleich starke optische Aktivität; das Camphidin ist rechtsdrehend.

In gleicher Weise, wie Kampfersäureimid selbst, habe ich sein Methyl- und Äthylderivat reduzieren können. Auch das Benzylderivat ist der Reduktion zugänglich, doch macht seine Schwerlöslichkeit in Schwefelsäure besondere Versuchsbedingungen notwendig.

[1]) Ber. 20. 2215.

Experimenteller Teil.

Kampfersäureimid.

Laurent[1]) stellte zuerst das Kampfersäureimid durch Erhitzen von kampferaminsaurem Ammoniak auf 150—160° her; nach einer zweiten Angabe[2]) gelingt ihm die Darstellung des Imids durch Erhitzen einer mit Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösung des Anhydrids im zugeschmolzenen Rohr auf 160°.

Einfacher und in guter Ausbeute erhält man dasselbe, wenn man 100 Teile Kampfersäure mit 66 Teilen 25%-igen wässerigen Ammoniak im geschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer Kristallmasse, welche, fein zerrieben, von der Mutterlauge scharf abgesaugt, nach dem Umkristallieren aus heissem Wasser bei 248° (unkorr.) schmilzt. Durch Einengen der Mutterlauge können noch weitere Kristallisationen vom Schmelzpunkt 245° und 248° erhalten werden.

20 g Kampfersäure ergaben auf diese Weise 15 g reines Imid, während aus der Mutterlauge noch 1—2 g weniger reines Präparat erhalten wurden.

Über das optische Verhalten des Kampfersäureimids berichtet Guareschi in den Bull. soc. chim.[3]); er findet dasselbe linksdrehend und zwar $[\alpha]_D = -10^0$, doch in welcher Lösung und Konzentration die Bestimmung ausgeführt wurde, darüber sind in seiner Arbeit keine Angaben verzeichnet.

1) Annalen 60. 329.
2) Annalen 274. 81.
3) Bull. soc. chim. 49. 299.

Die optischen Bestimmungen habe ich mit einem Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch durchgeführt, als Lichtquelle benutzte ich eine mit Chlornatrium gefärbte Bunsenflamme.

Als eine Lösung von 5 g Kampfersäureimid in 100 ccm Benzol im Halbschattenapparat untersucht wurde, konnte keine optische Aktivität bemerkt werden; da jedoch die aus demselben Körper erhaltenen Reduktionsprodukte starke Aktivität aufwiesen, so war anzunehmen, dass die Inaktivität nur scheinbar sei, was dann weitere Versuche bestätigten.

Eine Lösung von 20 g Substanz in 100 ccm Chloroform gab bei der Untersuchung folgende Daten:

Konzentration: 20. 20 cm lange Schicht.

Temperatur: 23°.

0-Stellung:	Rohr mit aktiver Sbst.:	Differ.
180,19	177,88	+ 2,31
180,21	178,00	+ 2,21
180,20	178,20	+ 2,00
180,17	177,97	+ 2,20
	Mittelwerte der Ablesungen:	
180,19	178,01	+ 2,18

$$[\alpha]_D^{23^0} = \frac{100 \cdot a}{d\,l} = \frac{100 \cdot 2{,}18}{2 \cdot 20} = \underline{+ 5{,}45}$$

Konzentration: 10. 20 cm lange Schicht.

Temperatur 23°.

0-Stellung:	Rohr mit aktiver Sbst.:	Differ.
180,16	179,43	+ 0,73
180,18	179,26	+ 0,92
180,21	179,35	+ 0,86
180,19	179,31	+ 0,88
	179,32	
	Mittelwerte der Ablesungen:	
180,19	179,33	+ 0,86

$$[\alpha]^{D\,23^0} = \frac{100 \cdot 0{,}86}{1 \cdot 20} = \underline{+ 4{,}35}$$

Konzentration: 5. 40 cm lange Schicht.
Temperatur: 23°.

0-Stellung:	Rohr mit aktiver Sbst.:	Differ.
180,16	179,89	+ 0,37
180,21	179,87	+ 0,34
180,21	179,88	+ 0,33
180,23	179,90	+ 0,33
	Mittelwerte der Ablesungen:	
180,20	179,89	+ 0,31

$$[\alpha]_D^{23^\circ} = \frac{100 \cdot 0{,}31}{5 \cdot 4} + 1{,}55$$

Konzentration: 2,5. 40 cm lange Schicht.
Temperatur 23°.

0-Stellung:	Rohr mit aktiver Sbst.:	Differ.
180,20	180,19	+ 0,01
180,18	180,16	+ 0,02
	180,20	
	Mittelwerte der Ablesungen:	
180,19	180,18	+ 0,01

$$[\alpha]_D^{23^\circ} = \frac{100 \cdot a}{2{,}5 \cdot 4} + 0{,}1$$

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, ist das Kampfersäureimid in konzentrierter Chloroformlösung rechtsdrehend und hängt sein optisches Verhalten von der Konzentration der Lösung wesentlich ab.

Das Kampfersäureimid wird bei gelindem Erwärmen von einer 60%-igen Schwefelsäure leicht in einer zur Durchführung der elektrolytischen Reduktion genügenden Menge aufgenommen; da jedoch beim Erkalten ein Teil der Substanz auskrystallisiert, ist die Durchführung der Reduktion in 65%-iger Säure bequemer.

Reduktion des Kampfersäureimids.

Nachstehende Versuche, welche im geschlossenen Apparate [1]) mit präparierten Bleielektroden durchgeführt wurden, geben ein Bild von den bei der elektrolytischen Reduktion von Kampfersäureimid angewandten Bedingungen und erhaltenen Resultaten in bezug auf Stromausbeute und Wasserstoffverbrauch.

[1]) Tafel. Ber. 33. 2209.

Anfangskonzentration g pro Liter .	100	100	100
Konzentration der Anodenflüssigkeit in %	50	50	50
Lösungsmittel % Schwefelsäure .	65	65	65
Stromkonzentration Ampère . . .	120	120	150
Kathodenfläche qdm pro Liter . .	10	10	5
Temperatur	19°—23°	21°—29°	30°—35°
Dauer, Stunden	$3^1/_2$	$3^1/_2$	$2^1/_2$
Anfängliche Stromausbeute % . .	40	40	55
Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz und 4 Atome Wasserstoff von 0° und 760 mm berechnet .	2457	2457	2457
Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz und 4 Atome Wasserstoff von 0° und 760 mm gefunden .	2690	2687	2975

Da durch diese Versuche der Verlauf der Reduktion in genügender Weise bekannt war, wurde zur

Darstellung von Camphidon und Camphidin

in grösseren Mengen die Reduktion im offenen Becherapparat durchgeführt.

Zu diesem Zwecke wurden 75 g Kampfersäureimid mit 65 %-iger Schwefelsäure zu 750 ccm gelöst. Diese Flüssigkeit wurde in einen Bleibecher von 125 mm lichter Weite gebracht, dessen zylindrische Seitenwand als Kathode diente und vor dem Versuche präpariert wurde; der Boden war mit einer Glasplatte bedeckt, auf welche eine Tonzelle von 75 mm Durchmesser zu stehen kam, die mit der Anodenflüssigkeit, bestehend aus 50 %-iger Schwefelsäure, gefüllt war. In dieser Zelle befand sich als Anode ein hohler Bleizylinder, dessen oberer Teil mit eingelötetem Bleistreifen versehen war, welcher eine Klemmschraube trug und durch sie mit der Stromquelle in Verbindung stand. Kathode und Zelle wurden durch passend angebrachte Glasstäbe in zentrischer Lage erhalten. Der Strom wurde einer Dynamomaschine entnommen; durch einen Regulierwiderstand wurde die Stromstärke während der ganzen Versuchsdauer (3 Stunden) auf 90 Ampère gehalten.

Durch Einstellen der Kathode in einen Kühlmantel, durch welchen fortwährend kaltes Wasser zirkulierte, konnte genügende Kühlung erreicht werden, auch die hohle Anode wurde durch kaltes Wasser gekühlt. Während der Reaktion schwankte die Temperatur zwischen 41° und 45°. Eine Stunde nach Beginn wurden 0,25 ccm Normal-Bleiacetatlösung in den Kathodenraum eingeführt. Infolge der grossen Stromdichte an der Anode muss die Flüssigkeit daselbst zeitweilig erneuert werden und zwar durch destilliertes Wasser, weil sich sonst die Konzentration der Schwefelsäure durch Zuwanderung von der Kathode und Wasserverdunstung zu sehr erhöht.

Nach dreistündiger Reduktion wurde die Reaktionsflüssigkeit abgehebert, ebenso die Anodenflüssigkeit entfernt, der Apparat von neuem beschickt und die Reduktion unter denselben Bedingungen wie zuvor durchgeführt. Die hierauf vereinigten Reaktionsflüssigkeiten wurden mit zwei Raumteilen Wasser verdünnt und dreimal nacheinander mit einem Raumteil Chloroform ausgezogen.

Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung hinterliess beim Abdampfen des Chloroforms auf dem Wasserbade reichliche Menge syrupösen Rohcamphidons, welches über freier Flamme destilliert, noch Chloroform und Wasser abgab. Gegen 295° beginnt das Rohcamphidon zu sieden, in diesem niedriger siedenden ersten Anteil ist eine kleine Menge (etwa 0,2 g) eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, stark nach Kampfer riechenden Körpers beigemengt, welcher nicht näher untersucht wurde. Der grösste Teil des Camphidons ging bei 308° über. Als das Thermometer die Temperatur 315° anzeigte,

wurde die Destillation unterbrochen. Auch bei nochmaligem Destillieren konnte kein schärferer Siedepunkt erreicht werden.

Das zwischen 300° und 315° übergegangene farblose, schwach kampferähnlich riechende Produkt erstarrt beim Erkalten rasch zu einer krystallinischen Masse. Ausbeute 57,5 g.

Analyse: 0,1590 g Sbst. 0,4184 g CO_2, 0,1461 g H_2O,
0,1996 „ „ 14,5 ccm N (23° und 748 mm),
0,1007 „ „ 7,2 „ N (17° „ 749 „
0,1337 „ „ 9,6 „ N (17° „ 760 „

$C_{10}H_{17}ON$. Ber: 71,89 % C. 10,18 % H. 8,39 % N.

Gefunden: 71,77 % C. 10,21 % H. 8,06. 8,18. 8,34 % N.

Nach der Destillation des Camphidons hinterbleibt im Kolben noch ein beträchtlicher Rückstand, derselbe ist der Hauptsache nach in Chloroform löslich und nur ein kleiner Teil bleibt ungelöst. Derselbe bildet ein lockeres graulich-weisses Pulver, schmilzt beim Erhitzen im Proberöhrchen nicht, sondern sublimiert bei höherer Temperatur. Der Körper ist in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien sehr schwer löslich, ebenso in siedendem Alkohol. Leichter löst sich der Körper in heissem Eisessig, diese Lösung wird durch Wasser sofort gefällt. Aus der heissen Eisessiglösung kristallisiert beim Erkalten ein Teil der Substanz als feinkörniger Niederschlag wieder aus, der unter dem Mikroskop als sehr kleine Kügelchen von nicht deutlich kristallinischer Struktur erscheint. In heissem Benzol und Xylol ist der Körper ebenfalls schwer löslich. In dem nur in geringem Masse vorhandenen Körper wurde noch der Stickstoffgehalt bestimmt.

0,1014 g Subst. N = 7,3 ccm (21° und 761 mm)
N = 8,21 %.

Es mag sein, dass dieser Körper ein Polymerisationsprodukt des Camphidons ist, wenigstens stimmt der Stickstoffgehalt mit dem des Camphidons überein.

Zur Isolierung des bei der Reduktion gleichzeitig entstandenen basischen Produktes, des Camphidins, empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Die camphidonfreie, mit Chloroform ausgezogene, schwefelsaure Lösung wird mit Calcium- oder Baryumkarbonat bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, vom Calcium- resp. Baryumsulfat abgesaugt, mehreremal nachgewaschen, das Filtrat auf ein kleines Volum eingedampft hierauf mit Alkali übersättigt. Das dadurch in Freiheit gesetzte Cam-

phidin kann nun entweder direkt oder nach Übertreiben mit Wasserdampf aus dem Destillat mit Äther extrahiert werden. Aus 150 g Kampfersäureimid wurden 22 g Camphidin gewonnen.

Trennung von α- und β-Camphidon.

Hierzu ist es am zweckmässigsten, das Rohcamphidon zunächst in das Pikrat überzuführen. Dies geschah auf folgende Weise.

50 g nach oben erwähnter Methode gewonnenes Rohcamphidon wurden in $2^1/_2$ Liter Wasser heiss gelöst und mit einer ebensolchen Lösung von 70 g Pikrinsäure in 1200 ccm Wasser versetzt. Nach längerem Stehen an einem kühlen Orte wurden die ausgeschiedenen Nädelchen abgesaugt und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Dieses so gewonnene schwefelgelbe Pikrat schmilzt bei ungefähr 170°. Ausbeute 77 g. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus 55 Teilen kochendem Wasser erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 190—192°.

Aus den Mutterlaugen der ersten Fällung sowohl wie der Umkristallisation wurden, beim teilweisen Eindampfen und Wiederkristallisierenlassen, Kristallisationen erhalten, welche erheblich niederere Schmelzpunkte zeigten. Der Schmelzpunkt dieser Fraktionen schwankte zwischen 130° und 140°, lag aber meist bei 135—140°. Im ganzen wurden aus dem Rohcamphidon auf diese Weise zwei Pikrate in ungefähr gleicher Menge erhalten, während nur 5 g als ein Gemenge von mittlerem Schmelzpunkt (160—165°) ungetrennt blieb.

Da das höher schmelzende Pikrat (α-Camphidonpikrat) in Wasser schwerer löslich ist als das von niedererem Schmelzpunkt (β-Camphidonpikrat), so kann auch jenes leichter rein erhalten werden. Dem β-Camphidonpikrat aber bleibt stets eine geringe Menge α-Verbindung beigemengt. Nach der Analyse besitzen beide Pikrate dieselbe elementare Zusammensetzung.

α-Verbindung:

0,1850 g Sbst. 0,3282 g CO_2. 0,0879 g H_2O,
0,1430 g „ 17,5 ccm N (18° und 757,8 mm).

β-Verbindung:

0,1901 g Sbst. 0,3366 g CO_2. 0,0888 g H_2O.
0,1804 g „ 21,8 ccm N (15° und 754 mm),

$C_{16}H_{20}O_8N_4$.

Berechnet: % C 48,48. % H 5,05. % N 14,14.
Gefunden: % C 48,32. 48,29.
% H = 5,27. 5,15. % N = 14,08. 14,04.

Aus diesen Pikraten wurde folgendermassen das entsprechende Camphidon in ziemlicher Reinheit erhalten:

36 g Pikrat wurden portionenweise mit 150 ccm einer konzentrierten Kaliumkarbonatlösung (2 : 3) fein verrieben. Der erhaltene Brei wurde mit 100 ccm Chloroform in ein Stöpselglas gespült und eine halbe Stunde in der Schüttelmaschine kräftig durchgemischt. Hierauf wurde die intensiv gelb gefärbte Chloroformlösung abgehoben und nun mit trockenem Kaliumkarbonat längere Zeit geschüttelt. Die noch gelblich gefärbte Chloroformlösung ergab nach dem Abdampfen des Chloroforms bei der Destillation ein vollkommen farbloses Produkt. Das nach dieser Methode aus dem hochschmelzenden Pikrat erhältliche

α-Camphidon

geht bei der Destillation als farbloses Öl über, es erstarrt rasch zu einer weichen Kristallmasse und besitzt schwach kampferähnlichen Geruch und bitteren kühlen Geschmack. Das bei 295° (761,7 mm) siedende Produkt wurde analysiert.

0,1695 g Sbst. 0,4450 g CO_2. 0,1540 g H_2O.
0,1442 g „ 10,4 ccm N (18° und 758 mm).

$C_{10}H_{17}ON$.

Berechnet: % C = 71,85; % H = 10,17; % N = 8,39.
Gefunden: „ 71,58; „ 10,06; „ 8,31.

Aus 36 g α-Pikrat werden 10,5 g reines, bei 230—232° schmelzendes α-Camphidon erhalten.

In kaltem Wasser ist das α-Camphidon nur mässig löslich, schmilzt jedoch beim Erwärmen zu einem Öl, das sich beim Kochen mit 25 Teilen Wasser klar löst und beim Erkalten in federartig gruppierten Aggregaten wieder auskristallisiert. Die wässerige Lösung reagiert vollkommen neutral, durch Kaliumkarbonat oder konzentrierte Natronlauge wird aus ihr das α-Camphidon kristallinisch gefällt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigäther ist die Substanz schon in der Kälte leicht löslich. Von kochendem Ligroin, zwischen 60° und 80° siedend, sind 13 Teile zur vollkommenen Lösung nötig. Beim Erkalten scheidet sich der grössere Teil der Substanz in salmiakartigen Kristallen wieder ab. Von warmem Aceton sind weniger als zwei Teile zur Lösung erforderlich.

Flüchtigkeit mit Wasserdampf und Sublimationsvermögen sind dem α-Camphidon nur in geringem Masse eigen.

Das α-Camphidon dreht das polarisierte Licht stärker und im

entgegengesetzten Sinne wie das Kampfersäureimid. Das optische Verhalten wurde in Benzollösung untersucht.

Konzentration: 10. 20 cm lange Schicht.

Temperatur: 20°.

0-Stellung:	Rohr mit Sbst.:	Diff.:
4,00	11,45	— 7,45
4,00	11,42	— 7,42
4,00	11,45	— 7,45
4,02	11,50	— 7,48
4,35	11,77	— 7,42
4,35	11,75	— 7,40
Mittelwerte der Ablesungen:		
$\frac{24,72}{6}$	$\frac{69,34}{6}$	
4,12	11,56	— 7,44

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c} = -34,2.$$

Derselbe Versuch, jedoch mit kürzerer Schicht:

Konzentration: 10. 10 cm lange Schicht.

Temperatur: 20°.

Stellung:	Rohr mit Sbts.:	Diff.:
3,10	6,85	— 3,75
3,10	6,80	— 3,70
4,00	7,75	— 3,75
4,05	7,75	— 3,70
Mittelwerte der Ablesungen:		
3,56	7,28	— 3,72

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot -3,72}{10 \cdot 1} = -37,2.$$

Aus einer ätherischen Lösung des α-Camphidons wird durch trockenes Salzsäuregas das Chlorhydrat kristallinisch gefällt, welches an der Luft sofort zerfliesst.

In Salzsäure ist das α-Produkt beträchtlich schwerer löslich als die β-Verbindung, aus ihrer konzentrierten Lösung fällt auf Zusatz von Platinchlorid alsbald ein schweres kristallinisches Doppelsalz aus, welches sich etwa in 18 Teilen kochender Normal-Salzsäure auflöst. Beim Er-

kalten kristallisiert das Salz in meist sternförmigen Zwillingen wieder aus, welche nicht deutlich ausgebildete Flächen zeigen.

Eine irgend konzentrierte wässerige Lösung des α-Camphidons liefert mit Phosphorwolframsäure direkt keinen Niederschlag. Dagegen fällt auf Zusatz von Salpetersäure sofort ein flockiger, nicht deutlich kristallinischer Niederschlag aus, welcher auch beim Kochen sich nicht verändert und sich dabei nur spurenweise auflöst. Der Niederschlag kann auch nicht kristallinisch erhalten werden, wenn man das heisse Gemisch der Agentien mit Salpetersäure versetzt. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Die 100fach verdünnte kalt gesättigte wässerige Lösung liefert, allerdings nur allmählich, eine kräftige, in diesem Falle anscheinend kristallinische Fällung.

Phosphormolybdänsäure erzeugt sofort einen schwach gelblichen, anscheinend amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen käsig zusammenballt und sich auf Zusatz von Salpetersäure vermehrt. Die Reaktion ist etwas weniger empfindlich als die vorhergehend erwähnte. In der 100fach verdünnten Lösung wird ein Niederschlag nicht mehr erhalten. Aus verdünnter heisser Lösung kann bei Gegenwart von Salpetersäure der Niederschlag kristallinisch erhalten werden. In Ammoniak sind beide Niederschläge leicht löslich.

Durch Silbernitrat wird keine Fällung erhalten.

Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur kalt gesättigten wässerigen Lösung kristallisieren langsam drusenförmig vereinigte Nädelchen, welche sich beim Erwärmen wieder lösen.

Neutrale Permanganatlösung greift das α-Camphidon selbst in der Wärme nur langsam an, rasch bei Gegenwart von Schwefelsäure. In alkalischer Lösung geht die Reaktion nur bis zur Bildung von Manganat.

α-Camphidon-Pikrat.

Wird die konzentrierte wässerige Lösung des α-Camphidons mit konzentrierter Pikrinsäurelösung versetzt, so entsteht sofort ein schwefelgelber Niederschlag. Derselbe besteht aus feinen Nädelchen, die sich etwa in 55 Teilen kochenden Wassers auflösen und beim Erkalten in langen Nadeln kristallisieren. Das Pikrat schmilzt zwischen 190° und 192°, erstarrt aber beim Abkühlen sofort wieder. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich und zwar sind 9 Teile kochenden Alkohols zur Lösung notwendig. Aus dieser Lösung kristallisiert der grösste Teil wieder in Nadeln aus.

Verhalten des α-Camphidons gegen Alkali.

Wird das α-Camphidon mit der auf gleiche Moleküle berechneten Menge 10%-iger Natronlauge versetzt, so erleidet es nach längerem Stehen in der Kälte keine Veränderung.

Auch von kochender Natronlauge wird das α-Camphidon kaum angegriffen. 1 g α-Camphidon wurde mit der auf gleiche Moleküle berechneten Menge 10%-iger Natronlauge längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten konnten 0,7 g unveränderter Substanz mit Chloroform gewonnen werden. Auch

das Verhalten des α-Camphidons

gegen alkoholisches Natrium und Barytwasser ist ein ähnliches. Als 0,5 g α-Camphidon mit einer Lösung von 0,3 g Natrium in 6 ccm Alkohol 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht waren, konnten aus der Lösung wieder 0,4 g reines Camphidon erhalten werden.

Eine Aufspaltung des Camphidons durch Erhitzen mit Barytwasser konnte ebensowenig erreicht werden.

Als 1 g α-Camphidon mit einem Molekül kristallisiertem Barythydrat und 10 g Wasser 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 130° erhitzt wurden, zeigte sich, dass der grösste Teil (0,8 g) unverändert geblieben war. Es wurde daher die Menge des Baryts (2 Mol.) sowohl als auch die Temperatur (150°) erhöht. Nachdem aber auch hierdurch ein günstiges Ergebnis nicht erhalten werden konnte, wurde das Erhitzen in der Pfungstschen Bombe vorgenommen, die Temperatur auf 180° und die Versuchsdauer auf 6 Stunden erhöht. Nach dem Erkalten wurde Alkohol zugegeben und weitere 4 Stunden auf 180° erhitzt, doch konnte ein Erfolg auch hierbei nicht erreicht werden.

Verhalten des α-Camphidons gegen Reduktionsmittel.

2 g α-Camphidon wurden in 50%-iger Schwefelsäure zu 20 ccm gelöst und diese Lösung in den Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle gebracht, deren Anodenraum mit 20%-iger Schwefelsäure gefüllt war. Während des Stromdurchganges betrug die Temperatur der Zelle 35°. Die aus dem Versuchsapparate und dem Wasserstoffvoltameter aufgefangenen Wasserstoffvolumen zeigten nach 18 Minuten noch keine Differenz[1]). Auch nach Zugabe von 0,1 ccm Normal-Bleiacetatlösung trat keine Reduktion ein. Die Stromstärke betrug während der Versuchsdauer 2,4 Ampère.

[1]) Ztschft. f. ph. Ch. XXXIV. 2. 206. 207.

Bei einem Versuche, das α-Camphidon in amylalkoholischer Lösung mit Natrium zu reduzieren, wurde der grösste Teil unverändert zurückgewonnen.

Eine kochende Lösung von 3 g α-Camphidon in 75 g Amylalkohol wurde in rascher Folge mit 4,5 g metallischem Natrium versetzt. Nach vollständiger Lösung des Natriums erstarrte der Kolbeninhalt beim Abkühlen zu einem Kristallbrei. Das gebildete Alkoholat wurde mit Wasser zersetzt und sowohl Alkohol als Base mit Wasserdampf abgetrieben. Nach dem Ansäuern des Destillats mit Schwefelsäure und kräftigem Durchschütteln wurde der Amylalkohol abgehoben, die schwefelsaure Lösung auf dem Wasserbade eingeengt, hierauf mit Alkali übersättigt und mit Äther extrahiert. Die mit Ätzkali getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdampfen 0,1 g Trockensubstanz vom Schmelzpunkt 180—200°. Dieselbe erwies sich als ein Gemenge zweier Basen, von denen die eine, durch ihr schwerlösliches, bei 199° schmelzendes Nitrat, als auch durch die in Salzsäure lösliche Quecksilberverbindung als Camphidin erkannt wurde, während die zweite Base eine in Salzsäure unlösliche Quecksilberverbindung lieferte. Letztere Base konnte nicht näher untersucht werden.

β-Camphidon.

Analog der α-Verbindung wird das β-Produkt durch Zersetzen des β-Pikrates mit Kaliumkarbonat erhalten. Zur Analyse diente ein unter 757 mm Druck zwischen 307° und 308° siedendes Präparat:

0,1195 g Substanz. 0,3142 g CO_2. 0,1099 g H_2O.
0,1216 g „ 8,3 ccm N (17° und 758 mm).

$C_{10}H_{17}ON$.

Berechnet: % C = 71,85. % H = 10,17. % N = 8,39.
Gefunden: „ 71,68. „ 10,21. „ 8,18.

Das β-Camphidon gleicht in seinem Äusseren vollkommen der α-Verbindung. Es schmilzt zwischen 215° und 225°; dieser unscharfe Schmelzpunkt rührt, wie eingangs bereits erwähnt, von einer geringen Beimengung α-Verbindung her, was bei der Trennung durch das Pikrat nicht zu vermeiden ist. Eine weitere Reinigung ist durch das Hydrat möglich.

β-Camphidonhydrat.

Werden 0,2 g β-Camphidon mit 1 g Wasser versetzt, so tritt in der Kälte keine Veränderung ein. Beim Kochen schmilzt es zu einem

Öl, welches beim weiteren Erhitzen in Lösung geht. Beim Abkühlen tritt alsbald wieder Ölausscheidung ein, welche bei weiterer Kühlung wieder in Lösung geht. Bringt man nun in diese Lösung einen Kristall der ursprünglichen Verbindung, oder reibt man die Gefässwand mit einem Glasstabe, so erstarrt das Ganze sofort zu einer prächtigen Kristallmasse, welche aus langen dünnen Nadeln zusammengesetzt ist. Diese wurden zunächst zwischen Filtrierpapier und hernach im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

0,2310 g zwischen Papier getrocknete Substanz: 0,0190 g Verlust.

H_2O.

$C_{10}H_{17}NO \cdot H_2O$.

Berechnet: 9,72 %. Gefunden: 8,27 %.

Gereinigtes β-Camphidon schmilzt ziemlich scharf bei 225° (unkorr.).

0,25 g gereinigtes β-Camphidon löst sich in 6,8 g Wasser von 24°; bei 20° sind etwa 7,9 g Wasser zur Lösung nötig. Diese Lösung trübt sich bei keiner Temperatur. Es löst sich daher ein Teil β-Verbindung in ungefähr 30 Teilen kaltem Wasser. Die bei 20° gesättigte Lösung des β-Camphidons wird von Natronlauge (1 : 1) sofort getrübt. Beim Reiben mit dem Glasstabe scheidet sich das Hydrat in Nadeln ab, Chloroform nimmt dasselbe sofort auf. Gleich der α-Verbindung ist das β-Camphidon in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, zum Teil leichter löslich als das α-Produkt.

Auch hier wurde das optische Verhalten in Benzollösung 1 : 10 geprüft. Die Untersuchung ergab, eine dem α-Camphidon entgegengesetzte Drehung des polarisierten Lichtes, nämlich Rechtsdrehung.

Konzentration: 10. 20 cm lange Schicht.

Stellung:	Rohr mit Subst.:	Diff.:
184,48	171,15	+ 13,33
184,48	171,18	+ 13,30
184,42	171,10	+ 13,32
184,47	171,11	+ 13,36
184,40	171,10	+ 13,30
184,39		
184,44		
Mittelwerte der Ablesungen:		
184,43	171,13	13,30

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c} = + 66{,}5^0.$$

Der aus einer 10%-igen Lösung des β-Camphidons erhaltene Kristallbrei geht bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure in Lösung. Auf Zusatz von Platinchlorid zu dieser Lösung entsteht sofort ein kristallisiertes Doppelsalz, welches sich sowohl beim Erwärmen als bei einem Überschuss von Platinchlorid leicht löst.

Wird die warme 10%-ige β-Camphidonlösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so scheidet sich ein Öl ab, das beim Erkalten in gleicher Weise erstarrt, wie das β-Camphidon selbst. Wird dagegen die Kristallmasse des β-Camphidons zuerst mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und dann Quecksilberchlorid hinzugefügt, so entsteht direkt ein kristallinischer farbloser Niederschlag, der beim Erwärmen zu einem Öl schmilzt und beim Erkalten wieder kristallisiert.

Gegen Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure verhält sich eine konzentrierte wässerige Lösung des β-Camphidons analog wie das α-Camphidon. Auch das Verhalten der beiden Camphidone gegen Wismuthkaliumjodid ist das gleiche. In der verdünnten Lösung entsteht ein ziegelroter, anscheinend amorpher Niederschlag, der sich beim Erwärmen unvollkommen löst. Von neutraler Kaliumpermangatlösung wird das β-Camphidon in der Wärme ebenfalls nicht oxydiert. Auf Zugabe von Natronlauge geht die Oxydation auch bei Anwendung von wenig Kaliumpermanganat nur bis zur Bildung grünen Manganats. In saurer Lösung dagegen tritt Braunsteinbildung ein.

β-Camphidonpikrat,

analog wie die α-Verbindung erhalten, unterscheidet sich im Äusseren in keiner Weise davon. Selbst unter dem Mikroskope zeigen beide Fällungen gleichen Kristallhabitus. Nur durch Löslichkeit und Lage des Schmelzpunktes sind diese beiden Pikrate voneinander zu unterscheiden. Das β-Pikrat schmilzt schon bei 135—136°. Es ist in 20 Teilen kochendem Wasser und in gleichen Teilen siedendem Alkohol löslich. Aus diesen heissen Lösungen kristallisiert das Pikrat in langen goldgelben Nadeln.

Gegen Barytwasser und bei der elektrolytischen Reduktion zeigt das β-Camphidon die gleiche Beständigkeit wie die α-Verbindung. Natrium und Amylalkohol scheinen die β-Verbindung etwas leichter anzugreifen. Es entsteht eine geringe Menge zweier Basen, von denen eine als Camphidin charakterisiert werden konnte, allein der grösste Teil blieb unverändert.

Camphidin.

Dieser Körper, welcher, wie bereits erwähnt, bei der elektrolytischen Reduktion von Kampfersäureimid neben α- und β-Camphidon gebildet wird und aus der alkalischen Lösung der Reduktionsflüssigkeit nach beschriebener Methode gewonnen wurde, stellt eine leichte, weiche Kristallmasse vor, von eigentümlichem, an Kampfer und Moder erinnernden Geruch. Zur Analyse diente ein bei 209° (755 mm) siedendes, über Ätzbaryt destilliertes Produkt.

0,1120 g Subst. 0,3220 g CO_2. 0,1285 g H_2C.
0,1725 g „ 13,7 ccm N (17° und 750 mm).

$C_{10}H_{19}N$.

Berechnet: % C = 78,43; % H = 12,42; % N = 9,15.
Gefunden: „ 78,41; „ 12,75; „ 9,09.

Das Camphidin schmilzt ziemlich scharf bei 186° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Wasser ausgenommen) ist das Camphidin schon in der Kälte äusserst leicht löslich, dennoch kann es aus der konzentrierten alkoholischen Lösung kristallisiert erhalten werden. Während Flüchtigkeit und Sublimationsvermögen den Camphidonen nur in geringem Masse zugesprochen werden kann, ist das Camphidin gerade durch diese Eigenschaften ausgezeichnet. Mit Wasserdämpfen ist es äusserst leicht flüchtig und auch mit Ätherdämpfen gehen nicht unbeträchtliche Mengen der Base über. Was ihr Sublimationsvermögen betrifft, so ist zu erwähnen, dass sie schon bei Zimmertemperatur an die Wandungen des Exsiccators oder des Gefässes, in welchem sie aufbewahrt wird, sublimiert.

Gleich den Camphidonen ist auch das Camphidin durch optische Aktivität ausgezeichnet, und zwar wurde für eine Benzollösung von 10 g Substanz auf 100 ccm eine Rechtsdrehung des polarisierten Lichtes beobachtet.

Konzentration: 10. 20 cm lange Schicht.
Temperatur 20°.

Stellung:	Rohr mit Subst.:	Diff.:
184,25	179,48	+ 4,77
184,30	179,52	+ 4,78
184,28	179,50	+ 4,78
Mittelwerte der Darstellungen:		
184,28	179,50	+ 4,78

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c} = \frac{478}{2,10} = + 23,9.$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 23,90°.$$

Das Camphidin ist eine starke Base. Es bildet mit Chlorwasserstoff Nebel. In kaltem wie in siedendem Wasser ist es nur äusserst schwer löslich. Diese Lösung reagiert stark alkalisch und fällt Metallsalze aus ihren Lösungen.

Fehlingsche Lösung verändert die Base auch beim Kochen nicht.

Die heiss gesättigte wässerige Lösung der Base scheidet beim Erkalten nichts ab, wird aber bei Zusatz von Alkali sofort getrübt unter Abscheidung eines nicht deutlich kristallinischen Niederschlages. Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Ligroin nehmen die Substanz leicht auf, die alkoholische Lösung wird durch Wasser ölig gefällt. Quecksilberchlorid, der wässerigen Lösung der Base zugesetzt, erzeugt zunächst ölige Trübung, welche sich aber rasch in einen schweren feinkristallinischen Niederschlag verwandelt, welcher sich beim Kochen auflöst und beim Abkühlen wieder auskristallisiert. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure geht diese Verbindung leicht in Lösung. Kaliumpermanganat oxydiert die kalt gesättigte Basenlösung langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen, Zusatz von Schwefelsäure verzögert die Oxydation.

Camphidinchlorhydrat.

Verreibt man Camphidin mit wenig Wasser und setzt Salzsäure bis zur neutralen Reaktion hinzu, so geht alles Camphidin in Lösung. Durch Eindampfen dieser Lösung auf dem Wasserbade bleibt das Camphidinchlorhydrat als farb- und geruchlose Kristallmasse zurück. Das Salz löst sich in Wasser und Alkohol äusserst leicht auf, lässt sich jedoch aus der ganz konzentrierten alkoholischen Lösung auch umkristallisieren. Wird die konzentrierte alkoholische Lösung etwa mit der zehnfachen Menge absolutem Äther versetzt, so scheidet nach längerem Stehen das Chlorhydrat in Form glänzender, drusenförmig vereinigter Spiesse ab. Zur Analyse wurde das derart gewonnene Salz noch mit einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 10 Teilen Äther auf dem Saugfilter gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,1200 g Substanz. 0,0900 g AgCl.

$C_{10}H_{20}NCl$.

Berechnet: Cl = 18,73 %.

Gefunden: „ = 18,55 %.

Die völlig neutrale wässerige Lösung des Hydrochlorats wird durch Pikrinsäure gefällt, das Pikrat erscheint in Form kleiner Nädelchen von schwefelgelber Farbe. Platinchlorid erzeugt in derselben

Lösung, jedoch nur bei vorsichtigem Zusatz, einen schwach gelben, anfangs amorphen, sich allmählich in spiessige Nadeln umwandelnden Niederschlag. Derselbe ist in überschüssigem Platinchlorid sehr leicht löslich, wird daher bei direktem Zusatz überschüssiger Platinchloridlösung nicht erhalten. Beim Erwärmen geht erwähnter Niederschlag leicht in Lösung und kristallisiert beim Erkalten in viereckigen, fast rechtwinkeligen Tafeln aus. Auf Zusatz von Alkohol geht das Doppelsalz leicht in Lösung. Auf Zusatz von Kupferacetatlösung zur wässerigen Lösung des Hydrochlorats tritt in der Kälte keine Veränderung ein. Beim Erwärmen aber erfolgt rasch die Abscheidung eines hellgrünen Niederschlages, wobei die Flüssigkeit sich rasch entfärbt. Offenbar entsteht auf diese Weise das Camphidin-Kupferchlorür.

Camphidinnitrat.

Zur Darstellung des Nitrats wurde 1 g Camphidin mit einigen Kubikcentimetern Wasser versetzt und erhitzt, hierauf wurde so viel einer ausgekochten konzentrierten Salpetersäure zugegeben, als zur Lösung des Camphidins nötig war. Beim Einstellen in Eis kristallisierten 1,2 g des Nitrats in hübschen Nädelchen aus. Zur Analyse wurde das Salz aus heissem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

0,1625 g Substanz, 0,3303 g CO_2, 0,1323 g H_2O.
0,1642 g „ 18,5 ccm N (19° und 750 mm).

$C_{10}H_{20}N_2O_3$.

Berechnet: 55,56 % C, 9,26 % H, 12,96 % N.
Gefunden: 55,44 „ „ 9,05 „ „ 12,78 „ „

Wasser und Alkohol lösen das Nitrat in der Kälte nur sehr schwer, ziemlich leicht dagegen beim Erhitzen. Die wässerige Lösung reagiert vollkommen neutral auf Lackmus und Methylorange. Das Nitrat schmilzt bei 199° (unkorr.) unter Zersetzung.

Nitrosocamphidin.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine gut gekühlte salzsaure Camphidinlösung mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt. Zunächst tritt Trübung der Lösung ein, doch alsbald fällt die Nitrosoverbindung kristallinisch aus. Aus Alkohol krstallisiert sie in spiessigen Nadeln.

0,1170 g Substanz, 15,8 ccm N (19° und 764,2 mm).

$C_{10}H_{18}ON_2$.

Berechnet: N = 15,38 %.
Gefunden: N = 15,24 %.

Mit Phenol-Schwefelsäure liefert der Körper die Liebermannsche Reaktion.

Nach Reduktion der Nitrosoverbindung mit Zinkstaub und 50 %-ige Essigsäure konnte aus der mit Alkali übersättigten und mit Äther extrahierten Lösung ein Körper erhalten werden, welcher Fehlingsche Lösung beim Kochen reduziert, während auch etwas Camphidin zurückgebildet wurde.

Acetylcamphidin.

Wird Camphidin mit frisch destilliertem Essigsäureanhydrid übergossen, so tritt bereits in der Kälte heftige Reaktion ein. Die anfangs rotgefärbte Lösung wurde später beim Kochen am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr gelb. Nach einstündigem Kochen wurde das Essigsäureanhydrid im Vakuum abgetrieben. Die restierende, dunkelgefärbte Lösung, welche keine Neigung zur Kristallisation zeigte, wurde destilliert. Das Quecksilber stieg nur ganz langsam und blieb erst bei 291° konstant, wenn schon der grösste Teil der Substanz übergegangen war. Das Destillat war nur wenig gelb gefärbt und zeigte auch nur schwachen Geruch. Bei wiederholter Destillation dieses Destillats war wiederum dieselbe Erscheinung zu beobachten und nur etwa $^1/_5$ des Ganzen konnte konstant bei 290—291° übergetrieben werden. Diese Portion wurde für sich aufgefangen. Sie erstarrte beim Abkühlen vollständig zu einer weichen weissen Kristallmasse, an welcher ein bestimmter Schmelzpunkt nicht wahrgenommen werden konnte. Ein kleinkugeliges eingesenktes Thermometer zeigte, während ein Teil der Substanz geschmolzen, der andere noch fest war, trotz guter Durchmischung Temperaturen zwischen 30° und 40°.

Zur Analyse wurde die Substanz geschmolzen, in ein gewogenes Wägegläschen getan und nach dem Erstarren im Vakuum zerkleinert.

0,2090 g Substanz, 0,5652 g CO_2 und 0,3010 g H_2O;
0,2021 g „ 12,9 ccm N (19° und 741,7 mm).

$C_{12}H_{21}ON$.

Berechnet: % C = 73,85; % H = 15,89; % N = 7,18.
Gefunden: „ = 73,75; „ = 16,00; „ = 7,15.

Camphidinphenylthioharnstoff.

Wird Camphidin mit frisch destilliertem Phenylsenföl zusammengebracht, so tritt unter starker Wärmeentwickelung Reaktion ein. Bei Anwendung der berechneten Mengen beider Körper erstarrt das Reaktions-

gemisch alsbald zu einem Kristallbrei. Dieser von der Mutterlauge abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, erscheint dann in Form seidenglänzender Warzen.

0,1635 g Substanz, 0,1320 g $BaSo_4$.

$C_{10}H_{19}N$. C_6H_5NCS.

Berechnet: % S = 11,11. Gefunden: % S = 11,07.

Der Körper ist farb- und geruchlos, schmilzt zwischen 142° und 145°, ist in warmem Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigäther sehr leicht löslich. Gleiche Teile Alkohol lösen den Harnstoff bereits vollständig. Aus warmem Benzol oder Essigäther kristallisiert er in seidenglänzenden, drusenförmig vereinigten Nadeln. In heissem Wasser, Ligroin und Äther ist er unlöslich. Mit Platinchlorid gibt der Camphidinphenylthioharnstoff eine Doppelverbindung.

Einwirkung von Brom auf Camphidin.

Da das Camphidin, seiner Konstitution nach, als Piperidinderivat erscheint, war es von besonderem Interesse, die Einwirkung von Brom auf dasselbe kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Camphidin in Bromwasserstoffsäure gelöst und diese Lösung vorsichtig in eine Lösung von 2 Atomen Brom in 360 ccm 10%-iger Bromkalilösung zufliessen gelassen. Es schied sich sofort das Perbromid als rotgelber flockiger Niederschlag aus, welcher sich rasch zu Boden setzte. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Perbromid abgesaugt, mit Ligroin nachgewaschen und dann mehrere Tage über Schwefelsäure und Zinkstaub stehen gelassen. Nach dem Trocknen wog die Substanz 20 g. Diese wurden in einer Schüttelflasche mit konzentrierter Natronlauge und Äther solange geschüttelt, bis die Lauge nicht mehr gefärbt war. Die ätherische Lösung wurde abgehoben und mit Kaliumkarbonat scharf getrocknet. Nach dem Trocknen wurde etwas mehr als die Hälfte der ätherischen Lösung vom Äther im Vakuum befreit. Beim Versuch, das zurückgebliebene bromhaltige, angenehm kampferartig riechende Öl im Vakuum zu destillieren, trat unter heftiger Reaktion (welche sich unter Umständen bis zur Explosion steigern kann) und teilweiser Verkohlung Umwandlung in eine Krstallmasse ein. Dieselbe löst sich in Wasser bis auf geringen schwarzen Rückstand leicht auf. Diese Lösung enthielt neben reichlichen Mengen bromwasserstoffsauren Camphidins Hydrobromate anderer, wohl wasserstoffärmerer Basen, welche zum Unterschied vom Camphidin kein schwerlösliches Nitrat bilden und in salzsaurer Lösung auch bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure

mit Quecksilberchlorid reichliche, nicht deutlich kristallinische Niederschläge geben. Eine ähnliche, aber anscheinend einfachere Umlagerung erleidet das Bromcamphidin bei langem Stehen in ätherischer Lösung. Es erscheinen zunächst farblose Kristalle, später jedoch erfolgt Abscheidung einer gelb gefärbten, nicht deutlich kristallinischen Masse, welche sich fest an die Glaswandungen ansetzt. Eine Isolierung der verschiedenen Körper wurde nicht durchgeführt. Das gesamte Verhalten des durch Alkali aus Bromcamphidin gewonnenen Produktes zeigt zweifellos, dass das letztere das Brom an Stickstoff gebunden enthält und daher dem von Lellmann und Gehlen beschriebenen [1]) Piperylenchlorstickstoff entspricht.

Versuche, das Camphidin in essigsaurer Lösung mit Silberacetat durch Erhitzen unter Druck zu oxydieren, analog wie Tafel [2]) vom Piperidin zum Pyridin gelangte, führte hier nur zu harzigen Produkten, ebenso die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd.

Reduktion von Kampfersäuremethylimid.

Darstellung des Imids.

20 g Kampfersäureimid wurden in 110 ccm Normal-Natronlauge gelöst und diese Lösung mit 16 g Methyljodid in einer Stöpselflasche unter gleichzeitigem Erwärmen auf 100°, sechs Stunden kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Erkalten wurde der Flascheninhalt in einem Scheidetrichter mit Chloroform extrahiert, die abgehobene Chloroformlösung mit Kaliumkarbonat scharf getrocknet und das Chloroform auf dem Wasserbade verdampft. Das zurückgebliebene, fast farblose, kampferähnlich riechende Öl wurde nun aus einem Fraktionskölbchen destilliert. Die zwischen 270° und 280° übergegangene farblose Flüssigkeit erstarrte in der Vorlage zu einer weichen, weissen, zwischen 40° und 42° schmelzenden Kristallmasse. Ausbeute 14,5 g.

Reduktion.

In nachstehender Tabelle findet sich eine Zusammenstellung der bei der elektrolytischen Reduktion von Kampfersäuremethylimid angewandten Bedingungen und erhaltenen Resultate. Als Elektroden dienten wieder präparierte Bleielektroden. Die Zusammenstellung des Reduktionsapparates war dieselbe, wie sie Herr Prof. Dr. Tafel für den „geschlossenen Apparat“ (Ber. 33—2209) angibt.

[1]) B. B. 21. 1920 [1888].
[2]) Tafel. B. B. 25. 1620.

Anfangskonzentration g pro Liter .	100	200	200
Konzentration der Anodenflüssigkeit in %	50	50	50
Lösungsmittel % Schwefelsäure .	65	65	65
Stromkonzentration Ampère . . .	120	120	120
Kathodenfläche qdm pro Liter . .	10	10	5
Temperatur	17°—21°	18°—28°	20°—26°
Dauer, Stunden	2,5	4,5	7,5
Maximale Stromausbeute	44,3	58,5	31,7
Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz und 4 Atome Wasserstoff von 0° und 760 mm berechnet	2290	2290 2290	2290
Gefunden	2400	3260	3260

Durch die Vorversuche im geschlossenen Apparat in genügender Weise informiert, welche Zeit zur Reduktion erforderlich ist, habe ich hierauf eine Reduktion in grösserem Massstabe im offenen Apparat durchgeführt.

Zu diesem Zwecke wurden 60 g Kampfersäuremethylimid in 65 %-iger Schwefelsäure zu 300 ccm gelöst und in einem präparierten Bleibecher von 180 mm Höhe und 102 mm lichter Weite unter Ver-

wendung einer Porzellanzelle von 75 mm Durchmesser mit 36 Ampère $4^1/_2$ Stunden reduziert, wobei als Anodenflüssigkeit 50 %-ige Schwefelsäure zur Verwendung kam. Kathode und Anode wurden mit fliessendem Leitungswasser gekühlt. Eine Stunde nach Beginn der Reduktion wurden 0,25 g N.-Bleiacetatlösung in den Kathodenraum eingeführt. Nach beendeter Reduktion wurde die Reduktionsflüssigkeit auf 900 ccm verdünnt und, genau wie beim Camphidon angegeben, verarbeitet. Die Ausbeute an Rohmethylcamphidon betrug 34 g, an Camphidinverbindung 16 g.

Das Methylcamphidon siedete zum grössten Teil unter 742 mm Druck zwischen 265° und 272°; als dann die Temperatur höher stieg, färbte sich der Kolbeninhalt stark. Der Rückstand betrug etwa ein Viertel des Ganzen. Das Destillat wurde analysiert:

0,2394 g Substanz, 16,1 ccm N (19° und 756 mm Druck),
0,1933 g „ 0,5164 g CO_2 und 0,1831 g H_2O.

$C_{11}H_{19}ON$:

Berechnet:	N = 7,73 %.	Gefunden:	7,69 %.
„	C = 72,92 %.	„	72,86 %.
„	H = 10,49 %.	„	10,52 %.

Trotzdem die Analyse genau die berechneten Werte ergab, scheint das Öl ausser den isomeren Methylcamphidonen in geringer Menge einen anders zusammengesetzten Körper zu enthalten. Er bleibt als Kristallmasse zurück, wenn man das Destillat mit der zwanzigfachen Menge Wasser schüttelt, wobei offenbar die Camphidone in Lösung gehen. Diese Kristallmasse schmilzt zwischen 132° und 142°, ist in Wasser sehr schwer löslich und zeigt nach der Analyse einen abnorm hohen Wasserstoffgehalt.

0,0905 g Substanz, 6 ccm N (22° und 746 mm Druck).
0,0947 g „ 0,2330 g CO_2 und 0,1197 g H_2O.
N = 7,36 %; C = 67,1 %; H = 14,04 %.

Dieser Körper wurde nicht näher untersucht, weil seine Bildung wohl nur einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials zuzuschreiben ist.

Eigenschaften des Methylcamphidons.

Das Methylcamphidon bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl von deutlich kampferartigem Geruch. Es ist im Gegensatz zum Camphidon mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Mit gleichen Teilen Wasser mischt es sich bei etwa 15°. Schon bei wenig höherer Temperatur trübt sich die Flüssigkeit und beim Kochen scheidet sich das

Ganze in zwei, dem Volumen nach gleiche Schichten. Bleibende Trübung tritt in der 15° warmen Lösung 1 : 1 auch ein, wenn man mehr Wasser zugibt, sobald auf 1 Teil Substanz etwas mehr als 3 Teile Wasser treffen. Vollständige Lösung des Öles, unter Zurücklassung der oben erwähnten fremden Beimengung, tritt erst dann wieder ein, wenn mit etwa 30 Teilen Wasser kräftig geschüttelt wird. Diese Lösung trübt sich vorübergehend schwach beim Erwärmen, wird aber beim Kochen wieder klar. Beim Abkühlen vollzieht sich derselbe Wechsel wieder. Durch Kaliumkarbonat wird aus dieser Lösung das Methylcamphidon ölig abgeschieden. Die wässerige Lösung des Methylcamphidons reagiert auf Lackmus vollkommen neutral. Mit Phosphormolybdänsäure erzeugt auch die noch sehr verdünnte wässerige Lösung des Methylcamphidons einen schwach gelblichen, nicht deutlich kristallinischen Niederschlag, welcher auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist. Einen ähnlichen, aber farblosen Niederschlag, ebenso unlöslich in Wasser, erzeugt Phosphorwolframsäure.

Pikrat.

0,3 g Rohmethylcamphidon mit 0,35 g Pikrinsäure brauchen etwa 21 g kochendes Wasser zur Lösung. Beim Erkalten kristallisiert das Pikrat in feinen Nädelchen in reichlicher Menge aus. Übrigens liefert auch die Lösung des Rohmethylcamphidons in 30 Teilen Wasser mit einem Überschuss kalt gesättigter Pikrinsäurelösung nach einigem Stehen das Pikrat in feinen Nädelchen.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch Ligroin, ist das Methycamphidon leicht löslich.

Methylcamphidin.

Das bei der Reduktion gleichzeitig gewonnene Methylcamphidin bildet ein Öl von kampferartig erfrischendem Geruch. Es siedet unter einem Druck von 749 mm bei 200°. Das farblose Destillat wurde analysiert.

0,0925 g Substanz, 6,8 ccm N (19° und 756 mm Druck),
0,1038 g „ 0,3005 g CO_2 und 0,1177 g H_2O.

$C_{11}H_{21}N$.

Berechnet: N % = 8,39; Gefunden: 8,4;
„ C % = 79,04; „ 78,96;
„ H % = 12,57; „ 12,59.

Das Methylcamphidin löst sich in Wasser sehr schwer. Die Lösung reagiert auf Curcuma alkalisch. Leicht löst sich der Körper

in verdünnten Säuren. Die Lösung in verdünnter Salzsäure liefert mit Platinchlorid nach einiger Zeit einen kristallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen ziemlich schwer löst und beim Erkalten in rhombisch geformten Blättchen kristallisiert. Die wässerige Lösung des Hydrochlorats liefert mit Quecksilberchlorid einen dicken, weissen, aus feinen Nädelchen bestehenden Niederschlag, welcher sich beim Kochen ziemlich leicht auflöst und beim Erkalten wieder kristallisiert; in überschüssiger verdünnter Salzsäure ist derselbe leicht löslich. Mit Pikrinsäure geben auch stark verdünnte Lösungen des Methylcamphidins in. überschüssigen Mineralsäuren ein schwefelgelbes Pikrat in Nädelchen, dasselbe ist in kochendem Wasser schwer löslich. Mit Jodmethyl mischt sich die Base, um nach einiger Zeit ein öliges Jodmethylat abzuscheiden.

Reduktion von Kampfersäureäthylimid.

Präparierte Bleikathode. Anfangskonzentration 100. 60 %-ige Schwefelsäure. Anodenflüssigkeit 50 %-ige Schwefelsäure. Stromkonzentration 120 Ampère. Kathode 5 qdm pro Liter. Temperatur 22—32°. Maximale Stromausbeute 45 %. Dauer 3 1/2 Stunden. Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 2950 ccm, während die Reaktion

$$C_{10}H_{14}O_2N \cdot C_2H_5 + 4\,H = C_{10}H_{16}ON \cdot C_2H_5 + H_2O$$

2137 ccm verlangt.

Die Reduktion des Kampfersäureäthylimids kann also nach den für die Reduktion des Kampfersäureimids gegebenen Vorschriften durchgeführt werden, wobei die 65 %-ige Schwefelsäure durch 60 %-ige ersetzt werden kann, die Reduktion aber statt nur 3 Stunden 3 1/2 bis 4 Stunden fortgesetzt werden muss. Auf eine Isolierung der Reduktionsprodukte habe ich verzichtet, weil sie jedenfalls genau so durchführbar ist, wie beim Methylimid.

Reduktion von Kampfersäurebenzylimid.

Das Kampfersäurebenzylimid löst sich auch in 80 %-iger Schwefelsäure nicht in einer zur Reduktion hinreichenden Menge auf. Man ist daher hier angewiesen, bei Gegenwart von Essigsäure zu arbeiten und es hat sich zur Lösung des Körpers ein Gemenge gleicher Volumen 75 %-iger Schwefelsäure und Eisessig als brauchbar erwiesen.

Versuch im geschlossenen Apparat.

Präparierte Bleikathode. Anfangskonzentration 100 g im Liter. Anodenflüssigkeit 50 %-ige Schwefelsäure. Stromkonzentration 120 Amp.

Kathodenfläche 10 qdm pro Liter. Temperatur 27—32°. Maximale Stromausbeute 33,5 %. Dauer 3½ Stunden. Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 2050 ccm, während die Bildung von Benzylcamphidon 1647 ccm verlangt.

Versuch im offenen Apparat.

20 g Kampfersäurebenzylimid wurden unter gleichen Verhältnissen wie im geschlossenen Apparat 3½ Stunden mit 24 Ampère im offenen Becherapparat reduziert. Bei der Verarbeitung der Reduktionsflüssigkeit, in der für das Camphidin angegebenen Weise, wurde nur eine ganz geringe Menge eines Öles erhalten, welches die dem Benzylcamphidin zuzuschreibenden Eigenschaften besass.

0,2600 g Substanz, 13,7 ccm N (23° und 751 mm Druck).

$C_{10}H_{18}NC_7H_7$.

Berechnet: N = 5,76 %. Gefunden: 5,86 %.

Dagegen fällt das Benzylcamphidon schon beim Verdünnen der Reduktionsflüssigkeit mit Wasser zum Teil ölig aus und wird der Reduktionsflüssigkeit durch Chloroform in reichlicher Menge entzogen. Aber es sind in demselben beträchtliche Mengen esterartig riechende Körper vorhanden, welche bewirken, dass das Ganze keinen konstanten Siedepunkt zeigt, sondern gleichmässig zwischen 270° und 350° übergeht. Reines Benzylcamphidon kann daraus abgeschieden werden, wenn man die zwischen 330° und 350° siedende Fraktion mit einer 10 %-igen alkoholischen Kalilauge mehrere Stunden am Rückflusskühler kocht, dann, nach Zugabe von Wasser, den Alkohol im Vakuum abdestilliert, mit Schwefelsäure ansäuert und mit Chloroform aufnimmt. Das nunmehr erhaltene Öl siedet zwischen 330° und 345°.

0,1857 g Substanz, 8,9 ccm N (19,5° und 749,5 mm Druck).

$C_{10}H_{16}ON \cdot C_7H_7$.

Berechnet: N = 5,45 %. Gefunden: 5,42 %.

Lebenslauf.

Ich, Karl Ekstein, Sohn des Kaufmanns David Ekstein, mos. Religion, wurde am 19. November 1877 zu Pilsen geboren. Im September 1888 trat ich in die k. k. Staatsoberrealschule meiner Vaterstadt ein, und verliess diese Anstalt im Juli 1895 mit dem Zeugnis der Reife. Hierauf studierte ich an der technischen Hochschule in Prag, musste jedoch meine Studien im Sommer-Semester 1897 wegen Krankheit unterbrechen. Vom Oktober 1897 bis Februar 1899 verblieb ich an genannter Hochschule, in welchem Monat mir das Zertifikat über die bestandene „Allgemeine Staatsprüfung" überreicht wurde. Im April 1899 bezog ich die hiesige Universität. Im Januar 1900 legte ich das Verbandsexamen ab. Ende Juli 1901 verliess ich die hiesige Universität, um anfangs August in die Fabrik der H.H. Dr. Heinr. König & Co., Leipzig-Plagwitz, als II. Chemiker einzutreten. Im Oktober 1902 verliess ich diesen Posten um meine Studien zu beenden.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Allé, Czapek, Gintl, Grünwald, Küpper, Lauffer, Pichl, Puluj, Storch, Stark, Uhlig, Zulkowsky.

Hantzsch, Hauptfleisch, Kraus, Medicus, Röntgen, Tafel, Wien.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Am 10. Februar 1903 legte ich die mündliche Doktor-Prüfung ab.